

117. Stefan Goldschmidt, Rudolf Endres und Rudolf Dirsch^{†1)}: Über den Umsatz von Äthylhypochlorit mit organischen Körpern.

[Aus d. Chem. Instituten d. Universität Würzburg u. d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 24. Januar 1925.)

Der Umsatz von ungesättigten organischen Verbindungen mit unterchloriger Säure ist bis jetzt nur mit wäßrigen Lösungen dieser Säure durchgeführt worden²⁾. Nun hat aber der eine von uns³⁾ gefunden, daß sich unterchlorige Säure aus ihrer wäßrigen Lösung in Äther überführen läßt. Damit ist die Möglichkeit gegeben, solche Umsatzreaktionen auch bei wasser-unlöslichen Substanzen in homogenem Medium durchzuführen. Aber die Herstellung größerer Mengen ätherischer unterchloriger Säure ist verhältnismäßig mühevoll, dabei sind die Lösungen auch bei tiefen Temperaturen recht zersetzlich. Wir haben deshalb die unterchlorige Säure durch ihren Äthylester ersetzt, der bequem und gefahrlos in größeren Mengen zugänglich ist, wenn man nur die Einwirkung hellen Tageslichts auf ihn ausschließt.

Das Äthylhypochlorit gehört zwar auch nicht zu den sehr beständigen Substanzen; denn beim Stehen, besonders ohne Kühlung, tritt spontan stürmische Zersetzung ein, die, wie wir festgestellt haben, zu Essigester und gechlortem Acetaldehyd führt. Aber seine Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff sind besonders bei niedriger Temperatur, beständig genug⁴⁾, um im allgemeinen die gewünschten Reaktionen damit zur Ausführung zu bringen.

Wir haben zunächst die Anlagerung des Esters an aliphatische Doppelbindungen studiert. Der Ester konnte sich dabei nach Schema I direkt anlagern; oder der Anlagerung konnte eine Spaltung in Äthylalkohol und unterchlorige Säure vorausgehen, und nur diese durfte sich dann an die Doppelbindung anlagern. Im allgemeinen wird dieser Verlauf nach II bevorzugt. So erhielten wir die entsprechenden Chlorhydrine aus Amylen, Cyclohexen und Inden, bei dem zwei Isomere III und IIIa entstehen können. Auf die Feststellung, welches dieser beiden vorliegt, haben wir verzichtet.

Die Anlagerung nach I haben wir mit Sicherheit nur beim 1.4-Dihydronaphthalin beobachtet. Zwar ist es uns nicht gelungen, das 2-Äthoxy-3-chlor-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin und das ihm beigemengte 2.3-Dichlor-naphthalin-1.4-dihydrid wegen deren Zersetzlichkeit durch Destillation zu trennen, aber wir haben durch Äthoxyl-Bestimmung und durch Elementaranalyse festgestellt, daß eine Mischung von Äthoxy- und Dichlorverbindung vorliegt.

Auch an die dreifache Kohlenstoffbindung addiert sich sehr wahrscheinlich der Ester, wie wir am Phenyl-acetylen festgestellt haben, ausschließlich als unterchlorige Säure, es entsteht dabei nur ω -Dichlor-aceto-

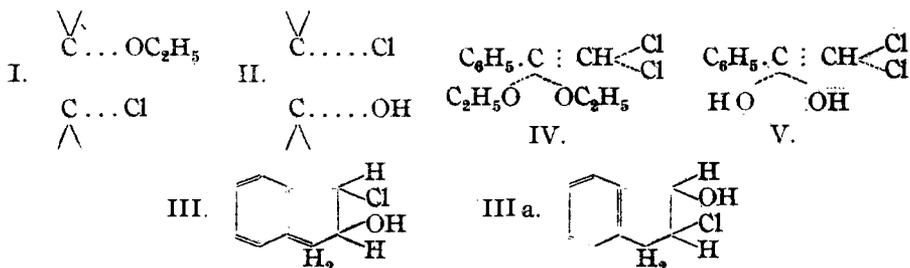
¹⁾ Kurz vor Abschluß seiner Studien starb im Juni 1924 mein talentierter Mitarbeiter R. Dirsch an den Folgen einer Nephritis. Goldschmidt.

²⁾ Vgl. Meyer-Jacobson, I, I 828.

³⁾ St. Goldschmidt, B. 46, 2734 [1913].

⁴⁾ Wie wir durch quantitative Bestimmung des aktiven Chlors festgestellt haben, enthalten solche Lösungen nach 14-stdg. Stehen bei -15° noch 75% unzersetzten Ester.

phenon (V), das wir durch Überführung in Benzoesäure und in das Oxim des Phenyl-glyoxals identifiziert haben. Allerdings mit Sicherheit läßt sich die primäre Bildung des Acetals (IV) nicht ausschließen, da solche Acetale durch Salzsäure, die stets in Nebenreaktionen entsteht, leicht verseift werden.



Im Gegensatz zur aliphatischen Doppelbindung ist die aromatische äußerst träge gegenüber dem Ester. Benzol, Anisol sind, wie man die Bedingungen auch wählen mag, nicht damit zur Reaktion zu bringen. Nur das reaktionsfähige Phenol und Hydrochinon setzen sich damit um. Man erhält einerseits *o*- und *p*-Chlor-phenol, andererseits 2,3-Dichlorhydrochinon. Es wäre naheliegend, anzunehmen, daß sich diese glatten Reaktionen über die Phenol-unterchlorigsäure-ester vollziehen⁶⁾, durch deren Umlagerung Kernsubstitution eintritt. Damit würde zwar gut übereinstimmen, daß Anisol nicht mehr in Reaktion tritt, aber auch *o*-Nitrophenol setzt sich mit dem Ester nicht mehr um. Man kann also im allgemeinen, wie schon das Beispiel des Phenyl-acetylen zeigt, in gemischt-aliphatisch-aromatischen Verbindungen die ungesättigte Seitenkette mit Äthylhypochlorit in Reaktion bringen, ohne daß Gefahr besteht, daß der Kern angegriffen wird.

Mit recht gutem Erfolg läßt sich der Ester für die Umsetzung mit dem Stickstoff primärer und sekundärer Amine verwenden. Als Beispiel dafür führen wir das Äthylamin an, mit dem glatte Bildung des durch seinen vernichtenden Geruch ausgezeichneten Äthyl-dichlor-amins stattfindet.

Auch mit Ketonen und Aldehyden, bei denen man ja mit einer Addition an die Enol-Form rechnen kann, tritt Umsetzung ein. Aus Acetaldehyd entsteht ein Gemisch von Chlor-acetaldehyd und seinen Acetalen, das in bekannter Weise auf freien Aldehyd verarbeitet wurde. Aus Aceton bildet sich Monochlor-aceton, während Benzaldehyd Benzoylchlorid liefert. Da einzelne dieser Produkte auch durch Einwirkung von Chlor auf die reagierenden Körper entstehen können, ist die Möglichkeit nicht ganz auszuschließen, daß etwa in sekundärer Reaktion entstandenes Chlor an ihrer Bildung mitbeteiligt sein kann.

Anhang: Die Tatsache, daß der Benzolkern bei fast allen Anlagerungsreaktionen intakt bleibt, erscheint merkwürdig; denn Carius hat schon festgestellt, daß sich Benzol mit einer wäßrigen Lösung von unterchloriger Säure allmählich umsetzt. Er hat dabei einen krystallisierten Körper von der Zusammensetzung ($\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{HOCl}$) isoliert⁶⁾. Auch neuere Untersuchungen

⁶⁾ wie die Einwirkung auf Amine auch am Stickstoff erfolgt.

⁶⁾ A. 186, 323. Uns ist es nicht gelungen, das Produkt zur Krystallisation zu bringen.

von van der Linden⁷⁾, in denen eine mit Chlor gesättigte Lösung von Natronlauge benützt wird, stellen eine solche Einwirkung fest. Allerdings sind dabei ganz andere Produkte, Chlor-benzol, Dichlor-benzol und verschiedene Formen des Benzol-hexachlorids isoliert worden. Dieses ist aber auch unter den Produkten zu finden, die Scholl durch Einwirkung von Chlor-monoxyd⁸⁾ auf Benzol erhalten hat. Wir haben durch Nacharbeit der Versuche von van der Linden mit einer unterchlorigen Säure nach Wohl⁹⁾ festgestellt, daß zu den von ihm gefundenen Körpern noch ein braunes Harz¹⁰⁾ von gleichen Eigenschaften tritt, wie es das von Scholl aus Benzol und Chlormonoxyd erhaltene besitzt. Es scheint also, daß auf das Benzol in der wäßrigen Lösung in der Hauptsache nur Chlormonoxyd einwirkt, das dem Gleichgewicht $\text{Cl}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HOCl}$ entstammt, das nach Goldschmidt¹¹⁾ stets in einer wäßrigen Lösung von unterchloriger Säure herrscht. Auch für die von Carius gewählten Bedingungen ließ sich feststellen, daß neben dem von Carius gefundenen Produkt sich reichlich Benzol-hexachlorid vorfindet.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Äthyl-hypochlorit auf Amylen.

In einem geräumigen, mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben ließ man zu 50 g Amylen die berechnete Menge Ester langsam zutropfen. Nach Zufügen einiger Tropfen brachte man die Reaktion durch schwaches Erwärmen in Gang, dann entfärbte jeder Tropfen prompt. Die klare Flüssigkeit zerfiel bei der Vakuumdestillation in 2 Fraktionen: I. 24,5—25° bei 40 mm, II. 53—54° bei 28 mm. I erwies sich auch bei wiederholter Destillation als nicht einheitlich. II ging nach wiederholter Destillation bei gewöhnlichem Druck bei 141—143° über.

0.2001 g Sbst.: 0.3597 g CO_2 , 0.1626 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{OCl}$. Ber. C 48.98, H 8.98. Gef. C 49.07, H 9.09.

Einwirkung auf Cyclohexen.

15 g Cyclohexen wurden langsam in Kältemischung mit 15 g Äthylhypochlorit in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt und unter öfterem Umschütteln sich selbst überlassen. Nach 3 Stdn. war, wie durch Titration mit Jodwasserstoff und Thiosulfat festgestellt wurde, das Hypochlorit verbraucht. Die schwachgrüne Flüssigkeit wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und dann mit Wasserdampf übergetrieben. Das übergegangene Öl wurde vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und zur Analyse 2 Tage im Exsiccator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

0.2598 g Sbst.: 0.5083 g CO_2 , 0.1876 g H_2O . — 0.4535 g Sbst.: 0.4867 g AgCl.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCl}$. Ber. C 53.53, H 8.18, Cl 26.40. Gef. C 53.40, H 8.08, Cl 26.55.

⁷⁾ B. 45, 231 [1912]. ⁸⁾ B. 33, 714 [1900]. ⁹⁾ B. 40, 94 [1907].

¹⁰⁾ Die bei der Einwirkung erhaltene halb feste Masse wurde abgetrennt und nach van der Linden weiterverarbeitet. In der wäßrigen Lösung wurde die überschüssige unterchlorige Säure mit Thiosulfat zerstört, dann wurde mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Der nach Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wurde mit Wasserdampf destilliert. Das nicht übergegangene ist ein zähes braunes Harz von den von Scholl, B. 33, 725 [1900], angegebenen Eigenschaften, das nach dem Abkühlen zu einer festen, glasigen Masse erstarrte.

¹¹⁾ B. 52, 753 [1919].

Einwirkung auf 1.4-Dihydro-naphthalin.

Das nach Bamberger hergestellte Dihydro-naphthalin¹³⁾ ist nie ganz frei von Naphthalin. Wir verwendeten stets Produkte von 88—94% Dihydroprodukt, wie wir durch Titration mit Brom in Chloroform feststellten.

Zu 20 g dieses Dihydrokörpers in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff ließ man 18 g Äthylester so zutropfen, daß die Temperatur in der Lösung nicht über -10° stieg (Dauer ca. 3 Stdn.) Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum schieden sich aus dem verbleibenden Öl reichlich Krystalle bei -20° ab, die bei gleicher Temperatur abgesaugt wurden. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolzen sie bei $79-80^{\circ}$. Misch-Schmp. mit Naphthalin unverändert. Wegen seiner Zersetzlichkeit wurde das Filtrat der Wasserdampf-Destillation im Vakuum unterworfen. Die ersten Anteile, die noch Naphthalin enthielten, wurden verworfen. Das dann übergehende Öl wurde mit Äther aufgenommen, der Äther verdunstet und der Rückstand im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I¹³⁾. 0.1615 g Sbst.: 0.3841 g CO₂, 0.0897 g H₂O, 0.1434 g Sbst.: 0.1351 g AgCl.
 — II. 0.1711 g Sbst.: 0.4079 g CO₂, 0.0970 g H₂O. — 0.1414 g Sbst.: 0.1318 g AgCl.
 — Äthoxyl-Bestimmung. 0.1591 g Sbst.: 0.0984 g AgJ.
 60% C₁₂H₁₅OCl + 40% C₁₀H₁₀Cl₂. Ber. C 65.0, H 6.3, Cl 24.3, OC₂H₅ 12.80.
 Gef. C I. 64.88, II. 65.04, H I. 6.22, II. 6.34, Cl I. 23.30, II. 23.06, OC₂H₅ 11.85.

Einwirkung auf Inden.

Zu 12 g frisch destilliertem Inden in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff läßt man 9 g Äthylhypochlorit bei -20° zutropfen. Man läßt über Nacht stehen und wäscht dann mit Natriumthiosulfat und Wasser. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende hellgelbe Öl, das sich beim Erhitzen unter teilweiser Salzsäure-Abspaltung und Braunfärbung zersetzte, lieferte nach mehrmaliger Destillation bei 2 mm ein farbloses Öl vom Sdp. 101—102°.

0.2728 g Sbst.: 0.6375 g CO₂, 0.1343 g H₂O. — 0.2586 g Sbst.: 0.2159 g AgCl.
 C₉H₇OCl. Ber. C 64.09, H 5.34, Cl 21.07. Gef. C 63.73, H 5.50, Cl 20.65.

Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskopisch). 14.44 g Benzol in 0.1652 g Sbst.: $\Delta = 0.315^{\circ}$. Ber. M. 168. Gef. M. 182.

Einwirkung auf Phenyl-acetylen.

12 g Phenyl-acetylen; 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff, 17 g Ester (Mol.-Verhältnis 1:2) wie oben einwirken lassen und aufarbeiten. Nach wiederholter Destillation bei 13 mm 5—6 ccm Flüssigkeit, vom Sdp. 138—140°.

0.2270 g Sbst.: 0.4189 g CO₂, 0.0655 g H₂O. — 0.2302 g Sbst.: 0.3511 g AgCl.
 C₈H₆OCl₂. Ber. C 50.79, H 3.25, Cl 37.57. Gef. C 50.34, H 3.23, Cl 37.72.

Oxydation: 0.2 g Sbst. werden mit heißer soda-alkalischer Permanganat-Lösung versetzt, bis deren Farbe bestehen bleibt. Nach dem Ansäuern und Ausäthern erhält man weiße Blättchen vom Schmp. 120°. Misch-Schmp. mit Benzoesäure unverändert.

Dioxim¹⁴⁾: 1 g Sbst., 0.7 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 0.5 g Natriumhydroxyd werden mit wenig Wasser und so viel Alkohol versetzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach 7-stdg. Erhitzen am Rückflußkühler und Abdunsten des Alkohols hinterbleibt ein gelber Körper, der mit Wasser

¹³⁾ A. 288, 74.

¹³⁾ I und II aus verschiedenen Darstellungen.

¹⁴⁾ Schramm, B. 16, 2186 [1883].

und wenig Natronlauge verrührt wird. Man filtriert von wenig Ungelöstem ab und versetzt mit Essigsäure. Der ausfallende Körper schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 150—152°.

Einwirkung auf Phenol.

12 g Phenol in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff, 10 g Äthylhypochlorit in 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff wie oben bei 20° vereinigen. Die anfangs farblose Lösung wurde rosa und schließlich bräunlich. Das nach dem Abblasen des Tetrachlorkohlenstoffs verbleibende Öl zerfiel bei mehrmaliger Destillation in 2 Fraktionen: I. 176—177°, II. 209—212°. II erstarrte in Kältemischung und schmolz nach dem Abpressen bei 37°; Misch-Schmp. mit *p*-Chlor-phenol unverändert. I erstarrte in Äther-Kohlensäure und schmolz nach dem Abpressen bei 6.5—7°. Misch-Schmp. mit *o*-Chlor-phenol unverändert.

Einwirkung auf Hydrochinon.

Zu 10 g Hydrochinon in 100 ccm Äther läßt man langsam unter zeitweiser Eiskühlung 8 g Äthylester zutropfen. Hierbei färbt sich die Lösung zunächst gelb, dann braun und schwarz, allmählich hellt sich die Farbe wieder auf, bis sich schließlich farblose Krystalle abscheiden, die von der braungelben Ätherlösung durch Absaugen und Nachwaschen mit Chloroform befreit werden. Schmp. nach dem Trocknen 144°.

0.1325 g Subst.: 0.1965 g CO₂, 0.0275 g H₂O.

C₈H₄O₂Cl₂. Ber. C 40.22, H 2.23. Gef. C 40.36, H 2.32.

Einwirkung auf Benzaldehyd.

5.5 g Benzaldehyd, 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff, hierzu 4 g Ester in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff wie oben. Das nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Öl, das nach Benzoylchlorid roch, wurde durch Kochen mit Wasser verseift und die entstandene Benzoesäure durch Misch-Schmp. identifiziert.

Einwirkung auf Aceton.

Der Ester wurde am Rückflußkühler in überschüssiges Aceton (vergl. S. 574) eintropfen gelassen (bei zu heftiger Reaktion eventuell Kühlung). Bei der Destillation erhielt man außer wenig unverändertem Aceton nur eine Flüssigkeit vom Sdp. 119—120°, die nach Eigenschaften und Geruch identisch mit Monochlor-aceton war.

Einwirkung auf Acetophenon.

Zu 8 g Acetophenon wurden (vergl. S. 574) in 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff 6 g Ester zuge tropft. Die nach dem Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffs verbleibende Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu farblosen Krystallen, die nach dem Absaugen und Abpressen zwischen Filtrierpapier bei 58° schmolzen und den tränenreizenden Geruch des *o*-Chlor-acetophenons hatten. Misch-Schmp. unverändert.

Einwirkung auf Acetaldehyd.

Man verfährt wie beim Amylen, nur ist der Rückflußkühler auf 0° gekühlt. Durch geeignete Kühlung des Reaktionsgefäßes verhindert man, daß die Reaktion zu heftig wird; bleibt sie aus, so erwärmt man mit einer kleinen Flamme. Die stark nach Salzsäure riechende Reaktionsflüssigkeit wurde durch Destillation mit wasserfreier Oxalsäure in Chlor-acetaldehyd

übergeführt¹⁵⁾, da sie keinen konstanten Siedepunkt zeigte. Der Aldehyd wurde durch Behandlung mit konz. Salpetersäure in Monochlor-essigsäure übergeführt, die durch Misch-Schmp. identifiziert wurde.

Selbstzersetzung des Äthylhypochlorits.

4—5 g Ester¹⁶⁾ wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben sich selbst überlassen. Nach ungefähr $\frac{1}{2}$ Stde. trat Zersetzung unter starkem Aufschäumen und Verschwinden der gelbgrünen Farbe ein. Dann wurden durch einen Tropftrichter weitere 35 g Ester allmählich zugesetzt, indem man die sofort eintretende Zersetzung immer erst vorübergehen ließ. Durch den Kühler entwichen Chlor und Salzsäure; der im Kolben verbleibende flüssige Rückstand zerfiel durch Destillation in drei Fraktionen: I. 35—70°, II. 70—80°, III. 80—110°. Aus II erhielt man durch nochmalige Destillation eine Flüssigkeit vom Sdp. 75—77°. Diese wurde durch Reaktionen und Eigenschaften als Essigester identifiziert (Überführung in Essigsäure und Nachweis durch Kakodyl-Reaktion). Aus III, das sehr viel Wasser enthielt, ließ sich durch weitere Destillation kein einheitlicher Körper gewinnen. Die Fraktion zeigte gegenüber Fehlingscher Lösung typische Aldehyd-Eigenschaften und gab starke Chlorreaktion.

118. G. O. Gabel: Die Wechselwirkung zwischen Äthylenoxyd und Anilin.

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. Universität zu Charkow.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1924.)

Die Reaktion zwischen Anilin und Äthylenoxyd führt, je nachdem man auf 1 Mol. Amin 1 oder 2 Mol. Oxyd zur Einwirkung bringt, im wesentlichen zum *N*-[β -Oxy-äthyl]-anilin, $C_6H_5.NH.CH_2.CH_2.OH$, oder aber zum *N*-Bis-[β -oxy-äthyl]-anilin, $C_6H_5.N(CH_2.CH_2.OH)_2$. Die erstere Verbindung siedet bei ungefähr 280° und weist ausgesprochenen basischen Charakter auf; sie ist von Demole¹⁾ entdeckt, dann vielfach²⁾ auf anderen Wegen dargestellt und bereits genauer untersucht worden. Das Bis-[β -oxy-äthyl]-anilin dagegen ist bisher kaum bekannt; Knorr³⁾ hat ihm in seiner Arbeit: „Synthesen in der Azin-Reihe“ einige Zeilen gewidmet, es im übrigen aber nur als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des *N*-Phenyl-morpholins benutzt.

Bei dieser Sachlage beschloß ich, mich eingehender mit der Reaktion zwischen Anilin und Äthylenoxyd zu beschäftigen; im besonderen machte ich es mir zur Aufgabe, das Bis-[β -oxy-äthyl]-anilin unmittelbar in reiner Form darzustellen und aufzuklären, welche Richtung die Reaktion, je nach der Temperatur und der Menge der reagierenden Substanzen, einschlägt.

Es wurden drei Versuchsreihen angestellt: In der ersten Serie wurden die gleichen Bedingungen beobachtet wie von Demole, d. h. 4-stgd. Erhitzen äquimolekularer Mengen Äthylenoxyd (5 g) und Anilin (11 g) auf 50°. Hierbei verläuft die Reaktion genau so, wie sie dieser Autor beschrieben hat.

¹⁵⁾ Wiener, M. 8, 449.

¹⁶⁾ Durch wiederholtes Ausfrieren sorgfältig von Wasser befreit.

¹⁾ B. 6, 1024 [1873]; A. 178, 127.

²⁾ Ladenburg, B. 6, 131 [1873], 14, 1876, 2406 [1881]; Otto, J. pr. [2] 44, 16, 17; Laun, B. 17, 675 [1884]; Bad. Anilin-u. Soda-Fabrik, C. 1905, II 1062; Gault, C. r. 145, 127 [1907]; Rindfurt und Harnack, Am. Soc. 42, 1720 [1920].

³⁾ B. 22, 2093 [1889].